

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-135437

⑮ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)6月7日

C 08 L 15/02
C 08 K 5/16

CAB
KDF

A-6845-4J 審査請求 未請求 発明の数 3 (全30頁)

⑭ 発明の名称 改良ハロゲン含有ゴムおよびその製造方法

⑰ 特 願 昭61-268774

⑱ 出 願 昭61(1986)11月13日

⑲ 発 明 者 アルバート ジェイ. アメリカ合衆国, 94087 カリフォルニア, サニーヴェイ
デルハイセン ルツソー ドライヴ 1217
⑳ 出 願 人 カルゴン コーポレー アメリカ合衆国, 15205 ペンシルヴァニア, ロビンソン
ション タウンシップ, ルート 60-キヤムベルス ラン ロード
(番地なし)
㉑ 代 理 人 弁理士 岡部 正夫 外3名

明 細 書

1. 発明の名称

改良ハロゲン含有ゴムおよびその製造方法

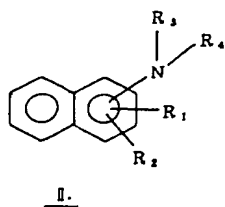
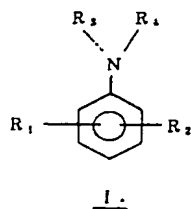
2. 特許請求の範囲

1. 加硫前のハロゲン含有ゴムに芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸の塩、芳香族アミノ酸のエステル、アミノフェノール、アミノ安息香酸、アミノ安息香酸の塩、アミノ安息香酸のエステル、アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸の塩、アミノナフトエ酸のエステル、ハロゲン置換芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸のハロゲン置換塩、芳香族アミノ酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノ安息香酸、アミノ安息香酸のハロゲン置換塩、アミノ安息香酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸のハロゲン置換塩、アミノナフトエ酸のハロゲン置換エステル、アミノフェニルアルキルカルボン酸、

アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のエステル、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のハロゲン置換エステル、対応するジフェニル化合物およびヒドロキシ安息香酸の塩からなる群から選択される化合物の有効量を添加し、次いで加硫することを特徴とする加硫ハロゲン含有ゴムの熱老化特性の改良方法。

2. 該化合物が次の構造式によつて表わされる化合物の群から選択される特許請求の範囲第1項記載の方法。

A. 次の構造式を有する化合物



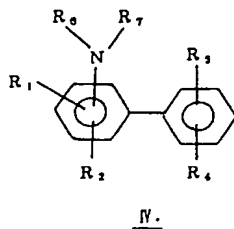
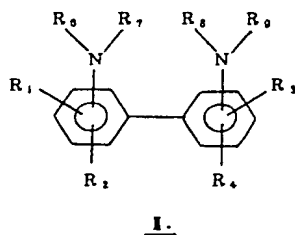
式中、

 $R_1 = -OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x-COOH \quad x = 1-15$ または $-COO(CH_2)_y-CH_3 \quad y = 0-15$ または $-(CH_2)_x-COO(CH_2)_y-CH_3$ または $-COOM_1$ または $-(CH_2)_x-COOM_1$ $M_1 =$ アルカリ金属または $-NH_4$ $R_2 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_zCH_3$ $z = 1-15$

または ハロゲン

または $-OH$ または $-NH_2$ または $-NO_2$ $R_3 = -H, -CH_3 \text{または} -(CH_2)_wCH_3$ $w = 1-5$ $R_4 = -H, -CH_3 \text{または} -(CH_2)_wCH_3$

B. 次の構造を有する化合物



式中

 $R_1 = -OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x-COOH \quad x = 1-15$ または $-COO(CH_2)_y-CH_3 \quad y = 0-15$ または $-(CH_2)_x-COO(CH_2)_y-CH_3$ または $-COOM_1$ $M_1 =$ アルカリ金属または $-NH_4$ または $-(CH_2)_x-COOM_1$ $R_2 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_zCH_3$ $z = 1-15$

または ハロゲン

または $-OH$ または $-NH_2$ または $-NO_2$ $R_3 = -OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x-COOH \quad x = 1-15$ または $-COO(CH_2)_y-CH_3 \quad y = 0-15$ または $-(CH_2)_x-COO(CH_2)_y-CH_3$ または $-COOM_1$ $M_1 =$ アルカリ金属または $-NH_4$ または $-(CH_2)_x-COOM_1$

$$R_4 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$$

$$z = 1 - 15$$

または -ハロゲン

または -OH

または -NH₂

または -NO₂

$$R_5 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$$

$$z = 1 - 15$$

または -OH

または -COOH

または $-(CH_2)_x - COOH$

$$x = 1 - 15$$

または $-COO(CH_2)_y - CH_3$

$$y = 0 - 15$$

または $-(CH_2)_x - COO(CH_2)_y - CH_3$

または $-COOM_1$

$M_1 =$ -アルカリ金属または
-NH₄

または $-(CH_2)_x - COOM_1$

$$R_6 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$$

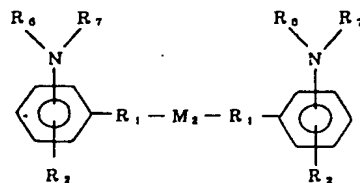
$$w = 1 - 5$$

$$R_7 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$$

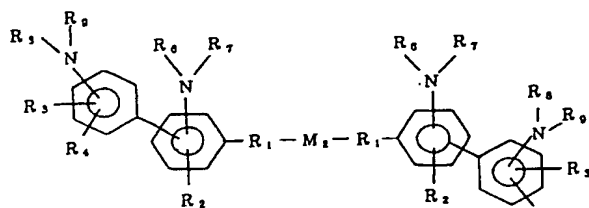
$$R_8 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$$

$$R_9 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$$

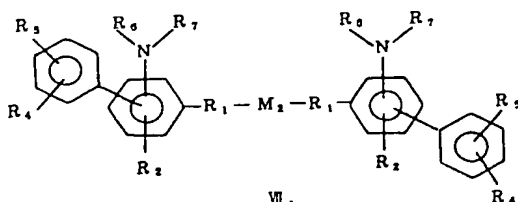
C. 次の構造を有する化合物



V.



VI.



VII.

式中

$M_2 =$ 周期律表 II A および II B 族の元素,

-Fe-, -Cu-, -Sn-, -Pb-, ま

たは -Al(OH)-

$$R_1 = -COO-$$

$$x = 1 - 15$$

または $-(CH_2)_x - COO-$

$$R_2 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$$

$$z = 1 - 15$$

または -ハロゲン

または -OH

または -NH₂

または -NO₂

$$R_3 = -OH$$

または -COOH

または $-(CH_2)_x - COOH$

$$x = 1 - 15$$

または $-COO(CH_2)_y - CH_3$

$$y = 0 - 15$$

または $-(CH_2)_x - COO(CH_2)_y - CH_3$

または $-COOM_1$

$M_1 =$ -アルカリ金属または
-NH₄

または $-(CH_2)_x - COOM_1$

$$R_4 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$$

$$z = 1 - 15$$

または -ハロゲン

または -OH

または -NH₂

または -NO₂

R₃ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_zCH₃

z = 1 - 15

または -OH

または -COOH

または -(CH₂)_x-COOH

x = 1 - 15

または -COO(CH₂)_y-CH₃

y = 0 - 15

または -(CH₂)_x-COO(CH₂)_y-CH₃

または -COOM₁

M₁ = アルカリ金属 また

は -NH₄

または -(CH₂)_x-COOM₁

R₄ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃

w = 1 - 5

R₅ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃

R₆ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃

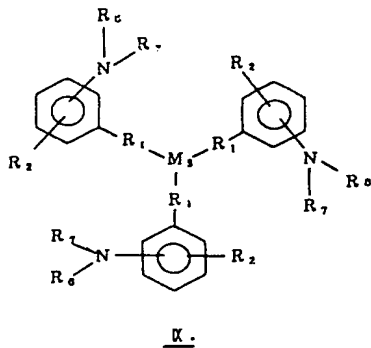
または -NH₂ または -NO₂

R₃ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃

w = 1 - 5

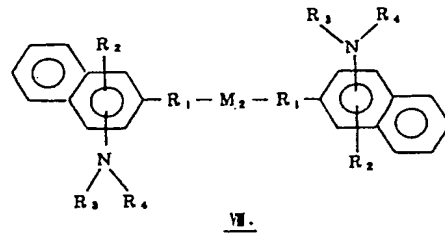
R₄ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃

E. 次の構造を有する化合物



R₉ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃

D. 次の構造を有する化合物



式中

M₂ = 周期律表ⅡAおよびⅡB族の元素

-F-, -Cu-, -Sn-, -Pb-, また

は -Al(OH)-

R₁ = -COO-

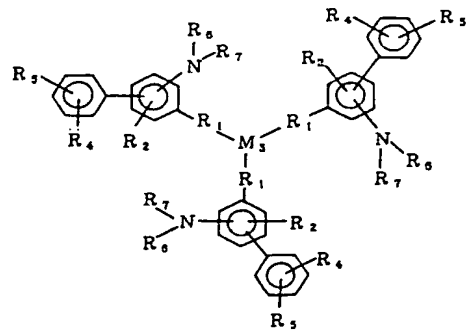
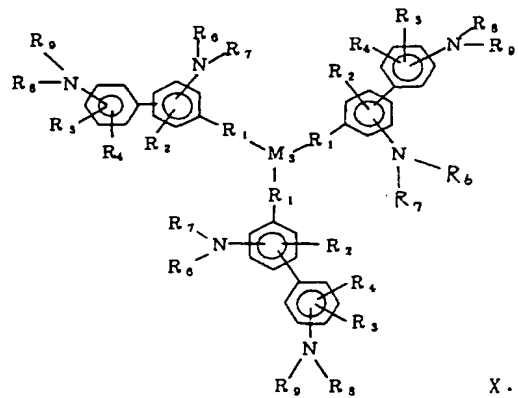
または -(CH₂)_x-COO-
x = 1 - 15

R₂ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_zCH₃

z = 1 - 15

または -ハロゲン

または -OH



$M_3 = Al$, または Fe

$R_1 = -COO-$

または $-(CH_2)_x-COO-$

$x = 1 - 15$

$R_2 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_zCH_3$

$z = 1 - 15$

または -ハロゲン

または $-OH$

または $-NH_2$

または $-NO_2$

$R_3 = -OH$

または $-COOH$

または $-(CH_2)_x-COOH$

$x = 1 - 15$

または $-COO(CH_2)_y-CH_3$

$y = 0 - 15$

または $-(CH_2)_x-COO(CH_2)_y-CH_3$

または $-COOM_1$

$M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$

または $-(CH_2)_x-COOM_1$

$R_4 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_zCH_3$

$z = 1 - 15$

または -ハロゲン

または $-OH$

または $-NH_2$

または $-NO_2$

$R_5 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_zCH_3$

$z = 1 - 15$

または $-OH$

または $-COOH$

または $-(CH_2)_x-COOH$

$x = 1 - 15$

または $-COO(CH_2)_y-CH_3$

$y = 0 - 15$

または $-(CH_2)_x-COO(CH_2)_y-CH_3$

または $-COOM_1$

$M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$

または $-(CH_2)_x-COOM_1$

$R_6 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_wCH_3$

$w = 1 - 5$

または -ハロゲン

または $-OH$

または $-NH_2$

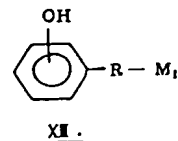
または $-NO_2$

$R_7 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_wCH_3$

$w = 1 - 5$

$R_8 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_wCH_3$

G 次の構造を有する化合物



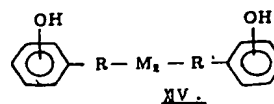
式中

$M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$

$R = -COO-$, または $-(CH_2)_x-COO-$

$x = 1 - 15$

H 次の構造を有する化合物

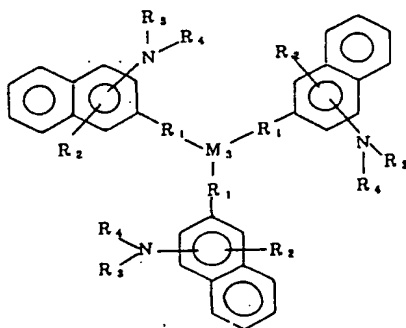


$R_7 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_wCH_3$

$R_8 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_wCH_3$

$R_9 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_wCH_3$

F 次の構造を有する化合物



式中

$M_3 = Al$, または Fe

$R_1 = -COO-$

または $-(CH_2)_x-COO-$

$x = 1 - 15$

$R_2 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_zCH_3$

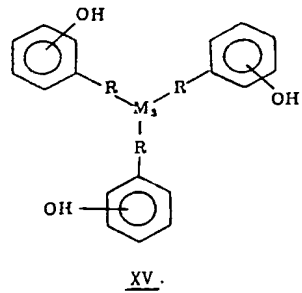
$z = 1 - 15$

式中

M_2 = 周期律表ⅡAおよびⅡB族の元素、
-Fe-、-Cu-、-Sn-、-Pb-、ま
たは $-Al(OH)-$

$R = -C-、$ または $-(CH_2)_x-COO-$
 $x = 1 - 15$

I 次の構造を有する化合物



式中

$M_2 = Al$ または Fe

$R = -COO-、$ または $-(CH_2)_x-COO-$
 $x = 1 - 15$

(酸の塩、アミノ安息香)

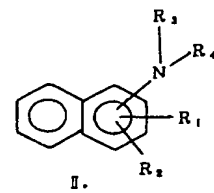
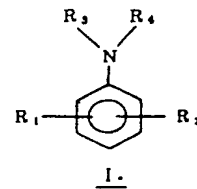
酸のエステル、アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸の塩、アミノナフトエ酸のエステル、ハロゲン置換芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸のハロゲン置換塩、芳香族アミノ酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノ安息香酸、アミノ安息香酸のハロゲン置換塩、アミノ安息香酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸のハロゲン置換塩、アミノナフトエ酸のハロゲン置換エステル、アミノフェニルアルキルカルボン酸、アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のエステル、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のハロゲン置換エステル、対応するジフェニル化合物およびヒドロキシ安息香酸の塩からなる群から選択される化合物を包含し、該化合物を前記未加硫ハロ

3. 前記化合物がアントラニル酸、*m*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、2-アミノ-4-クロロ安息香酸、*p*-アミノフェニル酢酸、アミノフェノール、*p*-アミノ安息香酸マグネシウム、サリチル酸マグネシウム、サリチル酸亜鉛、アミノ安息香酸のエチルエステル、3-アミノ-2-ナフトエ酸、*p*-アミノ安息香酸のエチルエステル、*p*-アミノ安息香酸ナトリウム、*p*-アミノ安息香酸カルシウム、*p*-アミノ安息香酸亜鉛、4,4'-ジアミノ-1,1'-ジフェニル-3,3'-ジカルボン酸およびそのナトリウム塩からなる群から選択される特許請求の範囲第2項記載の方法。
4. 前記ハロゲン含有ゴムがクロロブレンゴムである特許請求の範囲第1項記載の方法。
5. a) 未加硫ハロゲン含有ゴムおよび
b) 芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸の塩、芳香族アミノ酸のエステル、アミノフェノール、アミノ安息香酸、アミノ安息香

ゲン含有ゴムの重量に基づき少なくとも0.01重量%の用量で添加することとを特徴とする改良熱老化特性を有する加硫ハロゲン含有ゴムの製造のための組成物。

6. 前記化合物が次の構造式によつて表わされる化合物の群から選択される特許請求の範囲第5項記載の組成物。

A. 次の構造式を有する化合物



式中

 $R_1 = -OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x - COOH$ $x = 1 - 15$ または $-COO(CH_2)_y - CH_3$ $y = 0 - 15$ または $-(CH_2)_x - COO(CH_2)_y - CH_3$ または $-COOM_1$ または $-(CH_2)_x - COOM_1$ $M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$ $R_2 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$ $z = 1 - 15$

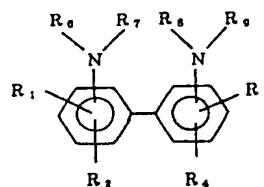
または ハロゲン

または $-OH$ または $-NH_2$ または $-NO_2$ $R_3 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$ $w = 1 - 5$ $R_4 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$ または $-COO(CH_2)_y - CH_3$ $y = 0 - 15$ または $-(CH_2)_x - COO(CH_2)_y - CH_3$ または $-COOM_1$ $M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$ または $-(CH_2)_x - COOM_1$ $R_2 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$ $z = 1 - 15$

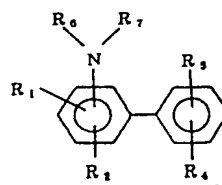
または ハロゲン

または $-OH$ または $-NH_2$ または $-NO_2$ $R_1 = -OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x - COOH$ $x = 1 - 15$ または $-COO(CH_2)_y - CH_3$ $y = 0 - 15$ または $-(CH_2)_x - COO(CH_2)_y - CH_3$ または $-COOM_1$

B. 次の構造式を有する化合物



I.



IV.

式中

 $R_1 = -OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x - COOH$ $x = 1 - 15$ $M_1 = \text{アルカリ金属または}$ $-NH_4$ または $-(CH_2)_x - COOM_1$ $R_4 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$ $z = 1 - 15$

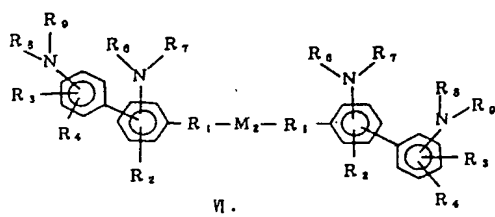
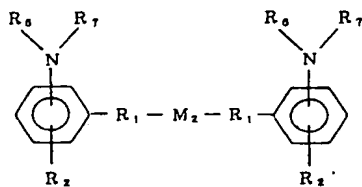
または ハロゲン

または $-OH$ または $-NH_2$ または $-NO_2$ $R_3 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$ $z = 1 - 15$ または $-OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x - COOH$ $x = 1 - 15$ または $-COO(CH_2)_y - CH_3$ $y = 0 - 15$ または $-(CH_2)_x - COO(CH_2)_y - CH_3$ または $-COOM_1$ $M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$ または $-(CH_2)_x - COOM_1$ $R_2 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$

$$w = 1 - 5$$

 $R_7 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$
 $R_8 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$
 $R_9 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$

C. 次の構造式を有する化合物


 $\text{または } -(CH_2)_x - COOH$

$$x = 1 - 15$$

 $\text{または } -COO(CH_2)_y - CH_3$

$$y = 0 - 15$$

 $\text{または } -(CH_2)_x - COO(CH_2)_y - CH_3$
 $\text{または } -COOM_1$
 $M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$
 $\text{または } -(CH_2)_x - COOM_1$
 $R_4 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$

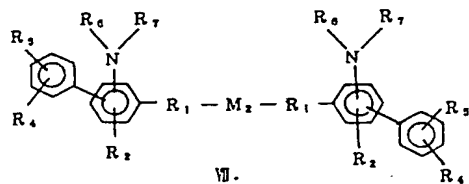
$$z = 1 - 15$$

 $\text{または } -\text{ハロゲン}$
 $\text{または } -OH$
 $\text{または } -NH_2$
 $\text{または } -NO_2$
 $R_5 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$

$$z = 1 - 15$$

 $\text{または } -OH$
 $\text{または } -COOH$
 $\text{または } -(CH_2)_x - COOH$

$$x = 1 - 15$$



式中

 $M_2 = \text{周期律表 II A および II B 族の元素,}$
 $-F-, -Cl-, -Sn-, -Pb-, \text{ または } -Al(OH)-$
 $\text{または } -Al(OH)-$
 $R_1 = -COO- \quad x = 1 - 15$
 $\text{または } -(CH_2)_x - COO-$
 $R_2 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$

$$z = 1 - 15$$

 $\text{または } -\text{ハロゲン}$
 $\text{または } -OH$
 $\text{または } -NH_2$
 $\text{または } -NO_2$
 $R_3 = -OH$
 $\text{または } -COOH$
 $\text{または } -COO(CH_2)_y - CH_3$

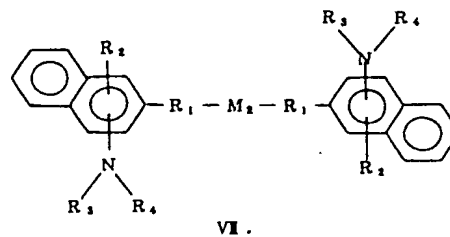
$$y = 0 - 15$$

 $\text{または } -(CH_2)_x - COO(CH_2)_y - CH_3$
 $\text{または } -COOM_1$
 $M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$
 $\text{または } -(CH_2)_x - COOM_1$
 $R_6 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$

$$w = 1 - 5$$

 $R_7 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$
 $R_8 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$
 $R_9 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_w CH_3$

D 次の構造を有する化合物



式中

$M_2 =$ - 周期律表 II A および II B 族の元素,
 $-Fe-$, $-Cu-$, $-Sn-$, $-Pb-$, ま
 たは $-Al(OH)-$

$R_1 = -COO-$ $x = 1 - 15$

または $-(CH_2)_x-COO-$

$R_2 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_zCH_3$
 $z = 1 - 15$

または -ハロゲン

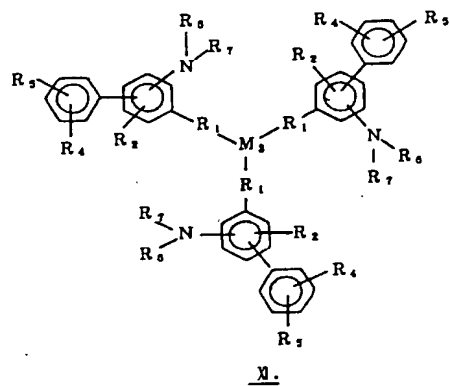
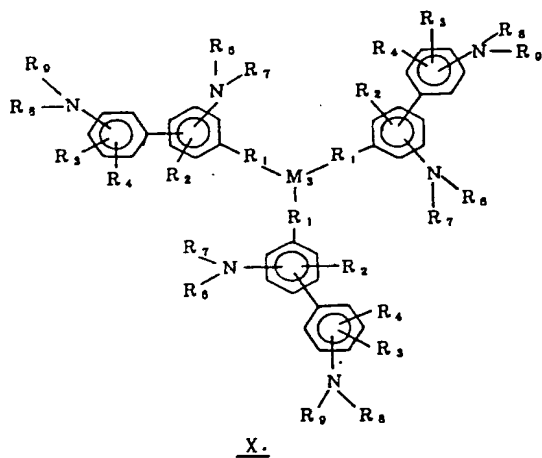
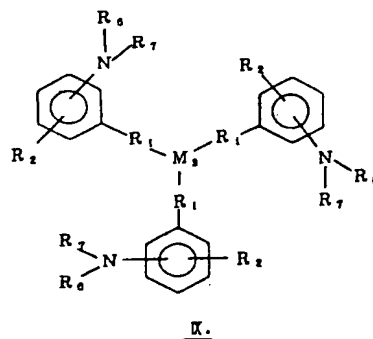
または $-OH$

または $-NH_2$ または $-NO_2$

$R_3 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_wCH_3$
 $w = 1 - 5$

$R_4 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_wCH_3$

E. 次の構造を有する化合物



式中

$M_2 = Al$, または Fe

$R_1 = -COO-$ $x = 1 - 15$

または $-(CH_2)_x-COO-$

$R_2 = -H$, $-CH_3$, または $-(CH_2)_zCH_3$
 $z = 1 - 15$

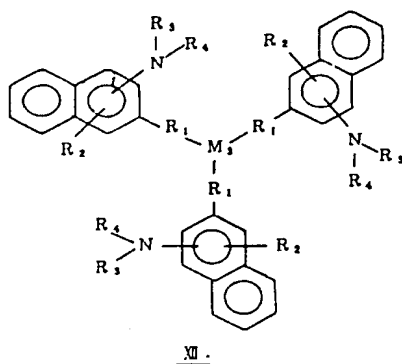
または -ハロゲン

または $-OH$

または $-\text{NH}_2$
 または $-\text{NO}_2$
 $\text{R}_3 = -\text{OH}$
 または $-\text{COOH}$
 または $-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$
 $x = 1 - 15$
 または $-\text{COO}(\text{CH}_2)_y-\text{CH}_3$
 $y = 0 - 15$
 または $-(\text{CH}_2)_x-\text{COO}(\text{CH}_2)_y-\text{CH}_3$
 または $-\text{COOM}_1$
 $\text{M}_1 = \text{アルカリ金属または } -\text{NH}_4$
 または $-(\text{CH}_2)_x-\text{COOM}_1$
 $\text{R}_4 = -\text{H}, -\text{CH}_3, \text{ または } -(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$
 $z = 1 - 15$
 または $-\text{ハロゲン}$
 または $-\text{OH}$
 または $-\text{NH}_2$
 または $-\text{NO}_2$
 $\text{R}_5 = -\text{H}, -\text{CH}_3, \text{ または } -(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$
 $z = 1 - 15$

または $-\text{OH}$
 または $-\text{COOH}$
 または $-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$
 $x = 1 - 15$
 または $-\text{COO}(\text{CH}_2)_y-\text{CH}_3$
 $y = 0 - 15$
 または $-(\text{CH}_2)_x-\text{COO}(\text{CH}_2)_y-\text{CH}_3$
 または $-\text{COOM}_1$
 $\text{M}_1 = \text{アルカリ金属または } -\text{NH}_4$
 または $-(\text{CH}_2)_x-\text{COOM}_1$
 $\text{R}_6 = -\text{H}, -\text{CH}_3, \text{ または } -(\text{CH}_2)_w\text{CH}_3$
 $w = 1 - 5$
 $\text{R}_7 = -\text{H}, -\text{CH}_3, \text{ または } -(\text{CH}_2)_w\text{CH}_3$
 $\text{R}_8 = -\text{H}, -\text{CH}_3, \text{ または } -(\text{CH}_2)_w\text{CH}_3$
 $\text{R}_9 = -\text{H}, -\text{CH}_3, \text{ または } -(\text{CH}_2)_w\text{CH}_3$

F. 次の構造を有する化合物



式中

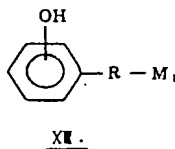
$\text{M}_1 = \text{Al}, \text{ または } \text{Fe}$
 $\text{R}_1 = -\text{COO}-$
 または $-(\text{CH}_2)_x-\text{COO}-$
 $x = 1 - 15$
 $\text{R}_2 = -\text{H}, -\text{CH}_3, \text{ または } -(\text{CH}_2)_z\text{CH}_3$
 $z = 1 - 15$
 または $-\text{ハロゲン}$
 または $-\text{OH}$

または $-\text{NH}_2$ または $-\text{NO}_2$

$\text{R}_3 = -\text{H}, -\text{CH}_3, \text{ または } -(\text{CH}_2)_w\text{CH}_3$
 $w = 1 - 5$

$\text{R}_4 = -\text{H}, -\text{CH}_3, \text{ または } -(\text{CH}_2)_w\text{CH}_3$

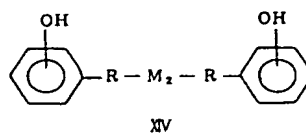
G 次の構造を有する化合物



式中

$\text{M}_1 = \text{アルカリ金属または } -\text{NH}_4$
 $\text{R} = -\text{COO}-, \text{ または } -(\text{CH}_2)_x-\text{COO}-$
 $x = 1 - 15$

H 次の構造を有する化合物

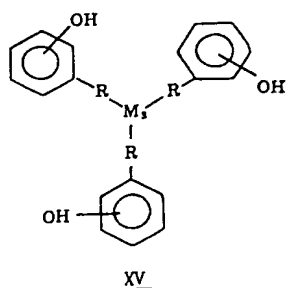


式中

$M_2 =$ - 周期律表 IIA および IIB 族の元素
-Fe-, -Cu-, -Sn-, -Pb-, ま
たは -Al(OH)-

$R = -C-$), または $-(CH_2)_x-COO-$
 $x = 1 - 15$

I 次の構造を有する化合物



式中

$M_2 =$ Al または Fe

$R = -COO-$, または $-(CH_2)_x-COO-$
 $x = 1 - 15$

香酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸のハロゲン置換塩、アミノナフトエ酸のハロゲン置換エステル、アミノフェニルアルキルカルボン酸、アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のエステル、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のハロゲン置換エステル、対応するジフェニル化合物およびヒドロキシ安息香酸の塩からなる群から選択される化合物をクロロブレン 100 部につき少なくとも 0.01 重量部含有する改良加硫クロロブレンゴム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は改良ハロゲン含有ゴムおよびその改良ゴムの製造方法に関する。

さらに詳細には本発明はハロゲン化ゴムの熱老化特性を改良するために芳香族アミノ酸、

7. a) 未加硫ハロゲン含有ゴムが未加硫クロロブレンゴムである特許請求の範囲第 5 項の組成物。
8. さらに a) 加硫剤、b) スコーチ防止剤、c) 促進剤および d) 酸化防止剤を包含している特許請求の範囲第 5 項記載の組成物。
9. さらに a) 充填剤、b) 可塑剤、c) 滑剤または a)、b)、c) のいずれかの組み合わせを包含している特許請求の範囲第 8 項記載の組成物。
10. 芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸の塩、芳香族アミノ酸のエステル、アミノフェノール、アミノ安息香酸、アミノ安息香酸の塩、アミノ安息香酸のエステル、アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸の塩、アミノナフトエ酸のエステル、ハロゲン置換芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸のハロゲン置換塩、芳香族アミノ酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノ安息香酸、アミノ安息香酸のハロゲン置換塩、アミノ安息

芳香族アミノ酸の塩、芳香族アミノ酸のエステル、アミノフェノール、ヒドロキシ安息香酸の塩および他の化合物の使用に関する。

尚さらに詳細には本発明はクロロブレンゴムの熱老化特性を改良するために上記で挙げた化合物の使用に関する。

ポリクロロブレンおよびネオブレンとしても知られるクロロブレンゴムはフリーラジカル開始重合によつて生成されるハロゲン化合成ゴム系を包含している。クロロブレンゴム系の重合体は耐溶剤性としてさらに優れた高温安定性を有することが知られている。

クロロブレンゴムをキュア（即ち加硫）する方法は当該技術でよく知られている。例えばクロロブレンゴムの加硫は一般に加圧下、上昇温度で酸化マグネシウム、酸化亜鉛および酸化鉛のような金属酸化物を単独または併用して用いて達成される。これらの酸化物、特に酸化亜鉛は加硫反応に触媒作用を及ぼすと考えられる。またスコーチ（即ち早期加硫）

およびキュア速度を調整する。多くの酸化物の併用のうち酸化マグネシウムと酸化亜鉛の組み合わせが好適であることは認識されている。この組み合わせは加硫速度を過度に長くせず、熱老化に関しては耐スコーチ性、引張強さおよび着色性を有する高品質の加硫ゴムを生じる。酸化亜鉛は耐水性を改良するためにしばしば使用される。

酸化物と組み合わせる促進剤の使用もまた知られている。一般に使用される促進剤にはエチレンチオ尿素、ジエチルチオ尿素およびジブチルチオ尿素のようなチオ尿素促進剤があり、単独でまたはテトラメチルチウラムジスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィド、ジ-オルト-トルイル-グアニジンおよびベンゾチアジルスルフィドのような促進剤と組み合わせて使用する。クロロブレンゴム加硫系の優れた概要はデュボンの技術論文 N P - 3 3 0.1 (Ra) として入手できる S. W. シュミットによる「キュアリング シ

である。本明細書で用いられるスコーチは早期加硫と定義される。スコーチは典型的には未加硫クロロブレンゴムのビン老化の前後に測定したムーニー粘度に関係がある。例えば未加硫ゴムを指定された温度で特定の時間老化することができる。ビン老化前後のムーニー粘度はスコーチが生じているかどうかを示す。理想的にはゴム化合物のムーニー粘度はビン老化の工程中変化はない。

ムーニー粘度値は典型的には A S T M 試験法 D 1 6 4 6 に従って測定される。

ゴム特性の第2のキーはその熱安定性である。工業界ではゴムの熱老化特性を改良する方法を長い間探していた。熱老化は高温老化条件下で加硫ゴムの劣化に関係がある。従って公知の物性を有するゴム試験片は高温の劣化影響下に標準時間置かれる。試験片は一般に大気圧下循環熱空気に暴露される。劣化を定量するために典型的に測定される特性はモジュラス、引張強さ、極限伸びおよび硬度を

ステムズ フォ ネオプレン[®]である。

クロロブレンゴムの加硫のほか、クロロブレンゴム加工助剤として多くの添加物が当該技術で知られている。例えばミルロールの粘着を最小にするためにさらに配合ゴム内部滑剤としてステアリン酸を使用し、離型剤としてさらに押出性を改良するために低分子量ポリエチレンを使用し、補強性充填剤としてクレーおよびカーボンブラックを使用し、酸化防止剤としてジフェニル-アミンとジイソブチレンの反応生成物であるオクタミンを使用し、可塑剤としてプロセスオイルを使用する。さらに、加硫助剤としてイオウを使用し、キュア助剤として N , N - m - フェニレンジマレイミドを使用する。加工助剤とその用途はデュボンの技術報告 N. P. - 3 5 0.1 として入手し得る S. W. シュミットによる「プロセッシング エイズ フォ クロロブレン」に要約されている。

ゴム特性の第1のキーはそのスコーチ傾向

包含する。従ってこれらの特性の変化は熱老化の望ましくない影響を示す。クロロブレンゴムについての熱老化試験は典型的には ASTM 試験法 D 8 6 5 に従って行なわれる。

改良された熱老化特性を有するハロゲン化ゴム、特にクロロブレンゴムは当該技術で著しい進歩となるものである。従って本発明の目的は、改良された熱老化特性を有するハロゲン化ゴム特にクロロブレンゴムを提供することである。

さらに本発明の目的はこれらの改良ゴムの製造方法を提供することである。

本発明のこれらのさらに他の目的は指定された化合物を標準のハロゲン化ゴム処方に添加することによつて達成された。従って発明者は特に芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸の塩、芳香族アミノ酸のエステル、アミノフェノールおよびヒドロキシ安息香酸の塩からなる群から選択される添加物を配合中ハロゲン化ゴムに混和することによつて驚くべき、且つ予

期できない熱老化特性を有する加硫生成物を得ることを発見した。これらの改良ゴムは良好なスコーチ特性をも有する。

本発明はハロゲン化ゴム、特にクロロブレンゴムの多方面の有用性を極めて拡大する。ある種の応用では加硫クロロブレンのユーティリティはその熱安定性によつて制限される。本発明の添加物は熱老化特性を改良することによつてこれらの処理ゴムに新しい領域の適用を開発する。

米国特許第 3,027,351 号は、スチレンブタジエンラテックスに老化防止剤としてアントラニル酸の使用を開示している。ハロゲン化ゴムの熱老化を改良するための薬剤としての使用は開示あるいは示唆されていない。ハロゲン含有ゴムは化学構造、加硫機構および物性でスチレンブタジエンゴムとは異なるものである。

本発明は加硫前のハロゲン含有ゴムに芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸の塩、芳香族ア

れる化合物の有効量を添加し、次いで加硫することを特徴とするハロゲン含有ゴムの熱老化特性の改良方法に関する。芳香族アミノ酸の具体例としてアントラニル酸を使用することができる。芳香族アミノ基は第一級アミノ基、アルキル置換第二級および第三級芳香族アミノ基を包含する。

本発明はまた a) 未加硫ハロゲン含有ゴムおよび b) 芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸の塩、芳香族アミノ酸のエステル、アミノフェノール、アミノ安息香酸、アミノ安息香酸の塩、アミノ安息香酸のエステル、アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸の塩、アミノナフトエ酸のエステル、ハロゲン置換芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸のハロゲン置換塩、芳香族アミノ酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノ安息香酸、アミノ安息香酸のハロゲン置換塩、アミノ安息香酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸のハロゲン置換塩、アミノナ

ミノ酸のエステル、アミノフェノール、アミノ安息香酸、アミノ安息香酸の塩、アミノ安息香酸のエステル、アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸の塩、アミノナフトエ酸のエステル、ハロゲン置換芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸のハロゲン置換塩、芳香族アミノ酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノ安息香酸、アミノ安息香酸のハロゲン置換塩、アミノ安息香酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸のハロゲン置換塩、アミノナフトエ酸のハロゲン置換エステル、アミノフェニルアルキルカルボン酸、アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のエステル、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のハロゲン置換エステル、対応するジフェニル化合物およびヒドロキシ安息香酸の塩からなる群から選択さ

フトエ酸のハロゲン置換エステル、アミノフェニルアルキルカルボン酸、アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のエステル、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のハロゲン置換エステル、対応するジフェニル化合物およびヒドロキシ安息香酸の塩からなる群から選択される化合物を包含し、該化合物を前記未加硫ハロゲン含有ゴムの重量に基づき少なくとも 0.01 重量% の用量で添加する改良熱老化特性を有する加硫ハロゲン含有ゴムを製造するための改良組成物に関する。

本発明はまた芳香族アミノ酸、アミノ芳香族アミノ酸の塩、芳香族アミノ酸のエステル、アミノフェノール、アミノ安息香酸、アミノ安息香酸の塩、アミノ安息香酸のエステル、アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸の塩、アミノナフトエ酸のエステル、ハロゲン置換

芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸のハロゲン置換塩、芳香族アミノ酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノ安息香酸、アミノ安息香酸のハロゲン置換塩、アミノ安息香酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸のハロゲン置換塩、アミノナフトエ酸のハロゲン置換エステル、アミノフェニルアルキルカルボン酸、アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のエステル、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のハロゲン置換エステル、対応するジフェニル化合物およびヒドロキシ安息香酸の塩からなる群から選択される化合物をハロゲン含有ゴム100部につき少なくとも0.01重量部含有する改良加硫ハロゲン含有ゴムに関する。

あらゆるハロゲン含有ゴムを使用すること

加硫またはキュアは熱可塑性重合体を徐々に弾性熱硬化生成物に変えるクロロブレンゴムの架橋反応である。一般に使用される加硫剤は酸化マグネシウム、酸化亜鉛および酸化鉛のような金属酸化物を包含するがそれらに限定されるものではない。

スコーチは早期加硫として定義される。酸化マグネシウムは一般にスコーチ防止剤として使用される。酸化亜鉛および酸化マグネシウムの併用は特に加硫剤として有効である。

老化防止剤は全てのクロロブレン処方に必須である。加硫ゴムに良好な熱老化特性を与えるこれらの薬剤はフェニル- α -ナフチルアミンまたはジフェニル-アミンとジイソブチレンの反応生成物を包含するがそれらに限定されるものではない。

クロロブレンゴムの混合練り中に使用することができる他の配合成分は滑剤、可塑剤および充填剤を包含するがそれらに限定されるものではない。一般に使用される滑剤は、ス

ができる。ハロゲン含有ゴムは、クロロブレンゴム、塩素化高密度ポリエチレン、クロロおよびブロモブチルゴム、クロロスルホン化ポリエチレンゴム、フルオロカーボンゴムおよびエピクロロヒドリンゴムを包含する。

この適用のためにクロロブレンゴムを使用して発明を具体的に説明する。クロロブレンゴム、ポリクロロブレンおよびネオブレンは同義語である。例えばデュポンから入手し得るネオブレンGNA、ネオブレンW、ネオブレンWM-1、ネオブレンWHV-100およびネオブレンWHV、バイエルから入手し得るバイブレンクロロブレンおよび東洋曹達から入手し得るスカイブレンクロロブレンゴムのようなポリクロロブレンを使用することができる。これらのクロロブレンゴムは単量体転化率、他の単量体の存在および重合条件に依存する分子量、スコーチ、熱老化、モジュラスおよび硬さの点から見て広範囲の物性を有する。

テアリン酸および低分子量ポリエチレン包含するがそれらに限定されるものではない。未加硫ネオブレン混合物の加工および取り扱い特性を改良するために使用される可塑剤はプロセスオイル、ナフテン系プロセスオイル、芳香族鉱油、ジオクチルセバケート、ブチルオレエートおよびトリオクチルホスフェートのようなエステル、クマロン-インデン樹脂およびコールタール誘導体のような樹脂可塑剤および不飽和植物油を包含するがそれらに限定されるものではない。可塑剤の選択は加硫生成物の最終用途に依存する。可塑剤はまた充填剤の使用を可能にする。補強性充填剤はクロロブレン加硫ゴムの引張強さと引裂抵抗を改良する。代表的な補強性充填剤はクレーおよびカーボンブラックを包含する。また微粒子炭酸カルシウムは充填剤として単独あるいはクレーやカーボンブラックと併用して使用することができる。

加硫反応の速度を早める代表的な促進剤は

エチレンチオ尿素、2,2-ジベンゾチアジルスルフィド、ジ-オルト-トリルグアニジン、テトラメチルチウラムスルフィド、テトラメチルチウラムモノスルフィドおよびジカテコールボレートのジ-オルト-トリルグアニジン塩を包含するがそれらに限定されるものではない。

加硫クロロプレンゴムの物性は出発クロロプレン重合体およびクロロプレンゴム処方の他の成分に依存して広範囲に変化させることができる。

典型的なクロロプレンゴム処方を以下に示す。

成 分	100に対する部	目 的
ネオプレン、GNAタイプ	100	合成ゴム
ステアリン酸	0.5	滑 剤
酸化マグネシウム	4.0	スコーチ防止剤
オクタミン	2	老化防止剤
カーボンブラック、SRF オイル、LPO (LPOは 軽質プロセスオイルを意 味する)	60	充 填 剤
	10	可 塑 剤
酸化亜鉛	5	加 硫 剤

香酸のエステル、アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸の塩、アミノナフトエ酸のエステル、ハロゲン置換芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸のハロゲン置換塩、芳香族アミノ酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノ安息香酸、アミノ安息香酸のハロゲン置換塩、アミノ安息香酸のハロゲン置換エステル、ハロゲン置換アミノナフトエ酸、アミノナフトエ酸のハロゲン置換塩、アミノナフトエ酸のハロゲン置換エステル、アミノフェニルアルキルカルボン酸、アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のエステル、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸、ハロゲン置換アミノフェニルアルキルカルボン酸塩、アミノフェニルアルキルカルボン酸のハロゲン置換エステル、対応するジフェニル化合物およびヒドロキシ安息香酸の塩を包含する。

従つて、ゴム処方が混合されるミルにかけらる段階に先立つてまたはその間に上記で挙げ

これらの薬剤は配合される典型的な操作ゴムミル (operating rubber mill) への添加順序で列挙する。

ほとんどのクロロプレンゴム処方は温度およびサイクル時間を最低にするようにミルにかけられる。これはスコーチ (即ち早期加硫) の危険を最小にする。

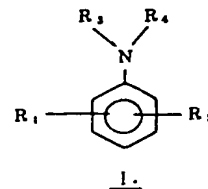
本明細書で使用する添加物の「有効量」なる用語は一定のハロゲン化ゴムの望ましい特徴を有効にする量を意味する。例えば熱老化を改良するための本添加物の有効量は望ましくない熱老化結果を低減する量である。

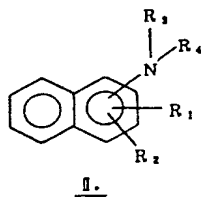
本発明は加硫前のハロゲン含有ゴム処方に指定された化合物を添加して加硫生成物の熱老化特性を改良することに関するものである。ハロゲン含有ゴムの熱老化特性を改良するために発明者によつて発見された化合物は芳香族アミノ酸、芳香族アミノ酸の塩、芳香族アミノ酸のエステル、アミノフェノール、アミノ安息香酸、アミノ安息香酸の塩、アミノ安息

た化合物の1種以上を未加硫ハロゲン含有ゴムにゴム処方を包含している他の添加物 (即ち滑剤、スコーチ防止剤、可塑剤、充填剤、など) と共に添加する。次にミルにかけた混合物を加硫する。

ハロゲン含有ゴムの熱老化特性を改良するために使用することができる化合物は構造上次の化合物を包含するが、それらに限定されるものではない。

A. 次の構造を有する化合物





式中

 $R_1 = -OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x-COOH \quad x = 1 - 15$ または $-COO(CH_2)_y-CH_3 \quad y = 0 - 15$ または $-(CH_2)_x-COO(CH_2)_y-CH_3$ または $-COOM_1$ または $-(CH_2)_x-COOM_1$ $M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$ $R_2 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_zCH_3$ $z = 1 - 15$

または -ハロゲン

または $-OH$ または $-NH_2$

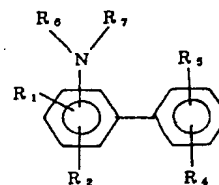
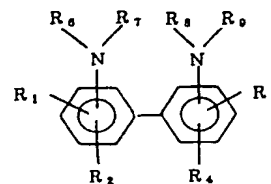
式中

 $R_1 = -OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x-COOH \quad x = 1 - 15$ または $-COO(CH_2)_y-CH_3 \quad y = 0 - 15$ または $-(CH_2)_x-COO(CH_2)_y-CH_3$ または $-COOM_1$ $M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$ または $-(CH_2)_x-COOM_1$ $R_2 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_zCH_3$ $z = 1 - 15$

または -ハロゲン

または $-OH$ または $-NH_2$ または $-NO_2$ $R_3 = -OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x-COOH \quad x = 1 - 15$ または $-COO(CH_2)_y-CH_3 \quad y = 0 - 15$ または $-(CH_2)_x-COO(CH_2)_y-CH_3$ または $-NO_2$ $R_3 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_wCH_3$ $w = 1 - 5$ $R_4 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_wCH_3$

B. 次の構造を有する化合物

または $-COOM_1$ $M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$ または $-(CH_2)_x-COOM_1$ $R_4 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_zCH_3$ $z = 1 - 15$

または -ハロゲン

または $-OH$ または $-NH_2$ または $-NO_2$ $R_5 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_zCH_3$ $z = 1 - 15$ または $-OH$ または $-COOH$ または $-(CH_2)_x-COOH \quad x = 1 - 15$ または $-COO(CH_2)_y-CH_3 \quad y = 0 - 15$ または $-(CH_2)_x-COO(CH_2)_y-CH_3$ または $-COOM_1$ $M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$ または $-(CH_2)_x-COOM_1$ $R_6 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_wCH_3$

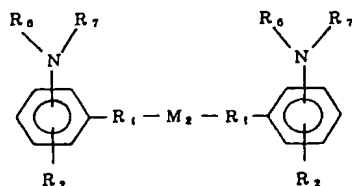
$$w = 1 - 5$$

$$R_7 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_w CH_3$$

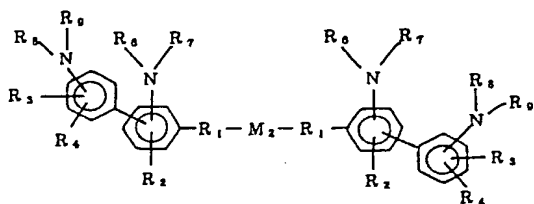
$$R_8 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_w CH_3$$

$$R_9 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_w CH_3$$

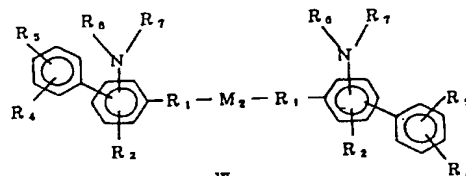
C 次の構造を有する化合物



V.



VI.



VII.

$$R_8 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_w CH_3$$

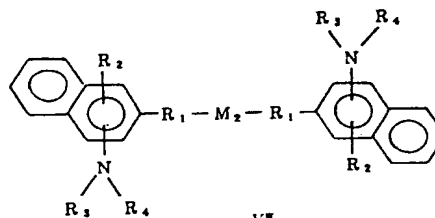
$$w = 1 - 5$$

$$R_7 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_w CH_3$$

$$R_8 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_w CH_3$$

$$R_9 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_w CH_3$$

D 次の構造を有する化合物



VIII.

式中

$$M_2 = \text{周期律表ⅡAおよびⅡB族の元素}$$

$$-Fe-, -Cu-, -Sn-, -Pb-, \text{または}$$

$$-Al(OH)-$$

$$R_1 = -COO- \quad x = 1 - 15$$

$$\text{または} -(CH_2)_x - COO-$$

$$R_2 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_z CH_3$$

$$z = 1 - 15$$

$$\text{または} -\text{ハロゲン}$$

$$\text{または} -OH$$

$$\text{または} -NH_2 \text{ または } -NO_2$$

$$R_3 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_w CH_3$$

$$w = 1 - 5$$

$$R_4 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_w CH_3$$

式中

$$M_2 = \text{周期律表ⅡAおよびⅡB族の元素}$$

$$-Fe-, -Cu-, -Sn-, -Pb-, \text{または}$$

$$-Al(OH)-$$

$$R_1 = -COO- \quad x = 1 - 15$$

$$\text{または} -(CH_2)_x - COO-$$

$$R_2 = -H, -CH_3, \text{または} -(CH_2)_z CH_3$$

$$z = 1 - 15$$

$$\text{または} -\text{ハロゲン}$$

$$\text{または} -OH$$

$$\text{または} -NH_2$$

$$\text{または} -NO_2$$

$$R_3 = -OH$$

$$\text{または} -COOH$$

$$\text{または} -(CH_2)_x - COOH \quad x = 1 - 15$$

$$\text{または} -COO(CH_2)_y - CH_3 \quad y = 0 - 15$$

$$\text{または} -(CH_2)_x - COO(CH_2)_y - CH_3$$

$$\text{または} -COOM_1$$

$$M_1 = \text{アルカリ金属または} -NH_4$$

$$\text{または} -(CH_2)_x - COOM_1$$

$R_4 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$

$z = 1 - 15$

または -ハロゲン

または -OH

または $-NH_2$

または $-NO_2$

$R_5 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$

$z = 1 - 15$

または -OH

または -COOH

または $-(CH_2)_x -COOH \quad x = 1 - 15$

または $-COO(CH_2)_y -CH_3 \quad y = 0 - 15$

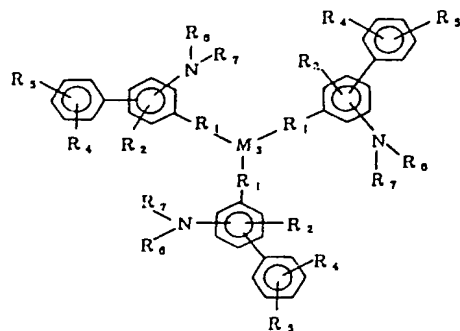
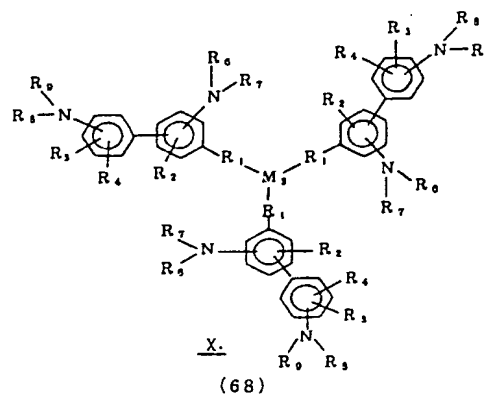
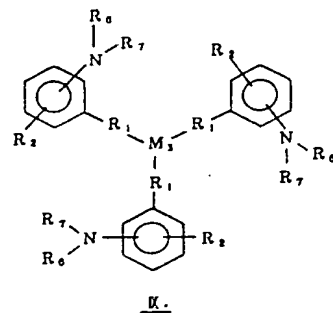
または $-(CH_2)_x -COO(CH_2)_y -CH_3$

または $-COOM_1$

$M_1 = \text{-アルカリ金属または } -NH_4$

または $-(CH_2)_x -COOM_1$

E. 次の構造を有する化合物



式中

$M_1 = Al, \text{ または } Fe$

$R_1 = -COO- \quad x = 1 - 15$

または $-(CH_2)_x -COO-$

$R_2 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$

$z = 1 - 15$

または -ハロゲン

または -OH

または $-NH_2$

または $-NO_2$

$R_3 = -OH$

または -COOH

または $-(CH_2)_x -COOH \quad x = 1 - 15$

または $-COO(CH_2)_y -CH_3 \quad y = 0 - 15$

または $-(CH_2)_x -COO(CH_2)_y -CH_3$

または $-COOM_1$

$M_1 = \text{アルカリ金属または } -NH_4$

または $-(CH_2)_x -COOM_1$

$R_4 = -H, -CH_3, \text{ または } -(CH_2)_z CH_3$

$z = 1 - 15$

または -ハロゲン

または -OH

または -NH₂または -NO₂R₅ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_zCH₃

z = 1 - 15

または -OH

または -COOH

または -(CH₂)_x-COOH x = 1 - 15または -COO(CH₂)_y-CH₃ y = 0 - 15または -(CH₂)_x-COO(CH₂)_y-CH₃または -COOM₁M₁ = アルカリ金属または -NH₄または -(CH₂)_x-COOM₁R₆ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃

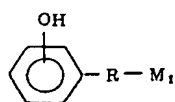
w = 1 - 5

R₇ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃R₈ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃R₉ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃または -NO₂R₁₀ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃

w = 1 - 5

R₁₁ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_wCH₃

G. 次の構造を有する化合物



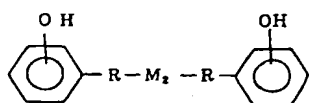
XII.

式中

M₁ = -アルカリ金属または -NH₄R = -COO-, または -(CH₂)_x-COO-

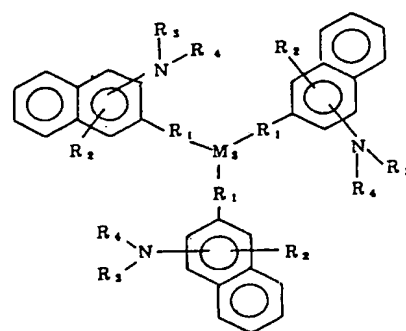
x = 1 - 15

H. 次の構造を有する化合物



XV.

F. 次の構造を有する化合物



XIII.

式中

M₃ = Al, または FeR₁ = -COO-または -(CH₂)_x-COO- x = 1 - 15R₂ = -H, -CH₃, または -(CH₂)_zCH₃

z = 1 - 15

または -ハロゲン

または -OH

または -NH₂

式中

M₂ = 周期律表ⅡAおよびⅡB族の元素

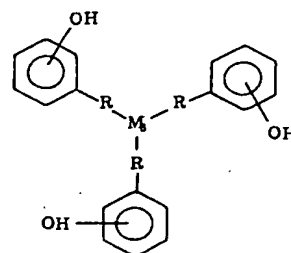
-Fe-, -Cu-, -Sn-, -Pb-, または

-Al(OH)-

R = -C(=O)-, または -(CH₂)_x-COO-

x = 1 - 15

I. 次の構造を有する化合物



XIV.

式中

M₅ = Al または FeR = -COO-, または -(CH₂)_x-COO-

x = 1 - 15

ハロゲン含有ゴムの熱老化特性を改良する好適な化合物は、アントラニル酸（*o*-アミノ安息香酸）、*m*-アミノ安息香酸、*p*-アミノ安息香酸、2-アミノ-4-クロロ安息香酸、*o*-アミノフェニル酢酸、アミノフェノール、アミノ安息香酸のエチルエステル、3-アミノ-2-ナフトエ酸、*p*-アミノ安息香酸のエチルエステル、*p*-アミノ安息香酸ナトリウム、*p*-アミノ安息香酸マグネシウム、サリチル酸マグネシウム、サリチル酸亜鉛、*p*-アミノ安息香酸カルシウム、*p*-アミノ安息香酸亜鉛、4,4-ジアミノ-1,1-ジフェニル-3,3-ジカルボン酸およびそのナトリウム塩からなる群から選択される。

最も好適な化合物はアントラニル酸、*p*-アミノ安息香酸、*m*-アミノ安息香酸、*p*-アミノフェニル酢酸、*p*-アミノ安息香酸マグネシウムおよび *p*-アミノ安息香酸ナトリウムからなる群から選択される。

と併用して添加することができる。

上記で定義した化合物は配合される処方中ゴムの全重量に基づくハロゲン含有ゴム100部につき少なくとも0.01部の用量で添加すべきである。好適な用量は、配合される処方中ゴムの全重量に基づき0.1～100部である。最も好適な用量は、配合される処方中ハロゲン含有ゴムの全重量に基づく100部につき0.1～10部である。

本発明は、ゴム処方の他の添加物にかかわらずあらゆるハロゲン含有ゴム組成物中上記で定義した熱老化添加物の使用を包含する。

実施例

次の実施例はクロロプレンゴムの本発明を示すものである。これらは決して本発明の限定として解釈されるべきではない。

実施例中クロロプレンゴムの物性を測定するために特定の試験を使用する。これらの試験を以下に記載する。

あらゆる形態の本添加物を使用することができる。例えば、アントラニル酸末あるいはアントラニル酸と軽質プロセスオイルとの25%混和物を使用することができる。後者の選択は本化合物をハロゲン含有ゴム組成物に添加する好適な方法の例である。特にプロセスオイルがすでに可塑剤として使用されている場合はプロセスオイル中10～25重量%の分散物を使用することが特に有益である。この方法は出願人が粉末化合物の添加が徐々に分散し、その結果引張強さおよび極限伸びが低下することを見い出したことから好適である。

本発明の範囲内の化合物はあらゆる適当な方法によつてハロゲン含有ゴムに添加することができる。従つて、これらの生成物は、その形態に依存するが、ミルにかける段階前あるいはその段階のいずれかでダンピング・ポンプ・重力流れなどにより系に添加することができる。これらは単独でまたは他の添加物

熱老化

本試験は、標準化および一定温度で指定された時間試験管内の加硫ゴム試料を加熱することによつてクロロプレンゴムの物性の劣化を評価する。従つて加硫ゴムの高温老化に対する相対耐性は熱老化前後に試験されるゴムの物性の比較によつて測定することができる。実施例では熱老化は、ASTM試験法D865-62（再認可1974年）「ラバー ディトリオレーション バイヒーティング イン ア テスト チューブ」(Rubber Deterioration by Heating in a Test Tube)によつて実施した。試験は典型的には121℃で3または5日行なう。

ムーニー粘度

これらの粘度は標準化条件で操作される円板せん断粘度計 (shearing disk viscometer) を用いて得る。未加硫試料のピン老化の前後に粘度比較が行なわれる場合にはムーニー粘度はそれ自体早期加硫またはスコーチの比較

基準として使用することができる。加硫が起きるにつれてムーニー粘度が増加する。最低粘度値から最低粘度+3ムーニー単位(t_3)まで、最低粘度+10ムーニー単位(t_{10})あるいは t_3 粘度から18ムーニー単位(t_{18})まで増加する粘度に対する時間が加硫の速度基準である。実施例ではムーニー粘度の測定は本出願に引用されるASTM試験法D1646-80⁸「ラバー フロム ナチュラル オア シンセティック ソーセス—ビスコシティー アンド バルカニゼーション キャラクタリスティクス(ムーニー ビスコメーター) (Rubber From Natural or Synthetic Sources -- Viscosity and Vulcanization)」に従って得た。

振動円板キュアメーター試験

この試験は標準化圧および温度条件下で配合ゴム中で小円板を振動させることによつてクロロブレンゴムの加硫特性を測定するものである。ゴムが加硫するにつれて剛さは増大する。

ムの特性はビン老化中に変化しない。実際には多くのクロロブレンゴムのビン老化中にムーニー粘度時間が減少する。従つてムーニー時間の変化はスコーチまたは早期加硫を測定するために使用することができる。

応力-ひずみ試験

これらの試験は試験されるクロロブレンゴムに対して一定伸びでの引張強さ、引張強さ、極限伸びおよび一定伸びでのモジュラスを試験する。これらの試験は本出願に引用されるASTM試験法D412-80⁹「ラバー プロパティーズ イン テンション (Rubber Properties in Tension)」に従つて行なう。応力は単位断面積(MPa)当たりの力である。ひずみは単位原長(L/L)当たりの変形でありモジュラスは特定伸びに対して必要とされる応力である。

硬さ

加硫ゴム生成物の硬さ測定は本出願に引用されるASTM試験法D2240-75に従つて

剛さは円板を振動させておくために必要なトルクに比例する。実施例では振動円板キュアメーター試験は本出願に引用されるASTM試験法D2084-79¹⁰「ラバープロパティーズ—バルカニゼーション キャラクタリスティクス ユージング オシレーティング ディスク キュアメーター (Rubber Property -- Vulcanization Characteristics Using Oscillating Disk Curemeter)」に従つて行なわれる。すべての試験で最大トルクは20分のキュア時間後トルクとして選択される。 t_2 はトルクの2単位増加に達する全時間である。 t_{c90} は最大トルクの90%に達する全時間である。 M_{c90} は t_{c90} におけるトルク(1b-in)である。実施例ではキュアメーター試験は振動アーク3°および振動速度10サイクル/分を用いて160℃で行なう。

スコーチ

理想的な状況下では未加硫クロロブレンゴ

得た。

実施例では次の生成物を使用した。

ネオブレンW、デュポンから市販されている一般用途のクロロブレンゴムである。

ネオブレンGNA、デュポンから市販されているチウレアジスルフィドと汚染性酸化防止剤で安定化したイオウ変性クロロブレンゴムである。

ステアリン酸、VWRサイエンティフィックから市販されている。

マグライト(Maglite)D、カルゴンコーポレーション、ピッツバーグ、ペンシルバニアの酸化マグネシウムの商品名である。

オクタミン酸化防止剤、ユニロイヤルケミカルから市販されているジフェニルアミンとジイソブチレンの反応生成物である。

カーボンブラック、SRFタイプ、N774

キヤボット (Cabot) コーポレーションから市販されている。

ナトカ (Natka) 1 2 0 0、W. R. グレース & カムパニーから市販されているハードクレ-である。

シルコ軽質プロセスオイル (Circo Light Process Oil)、サン リファイニング & マーケティングカンパニーから市販されている。

プロトツクス 1 6 6、ザ ニュージャージー ジンク カンパニーから市販されている酸化亜鉛である。

スパイダータイプイオウ、C. P. ホールカンパニーから市販されている。

ジ-オルト-トルイルグアニジン促進剤 (DOTG)、アメリカン シアナミド カンパニーから市販されている。

テトラメチルチウラムモノスルフィド促進剤 (T M T M)、デュポンから市販されている。

アントラニル酸、シエアウイン ウィリアム スカンパニーから市販されている。

。-アミノフェノール (2 -アミノ-1-ヒドロキシベンゼン)、アルドリッチ ケミカルカンパニーから市販されている。

実施例 1

本実施例はネオブレン W についてアントラニル酸の有益性を示す。アントラニル酸は、オイルベース分散液として添加した。次のネオブレン処方はこの比較として使用した。

成 分	重量部
ネオブレン W	1 0 0
ステアリン酸	0.5
マグライト D	4
オクタミン酸化防止剤	2
カーボンブラック、SRF、N774	35
ナトカ 1 2 0 0	35
軽質プロセスオイル	6
酸化亜鉛	5
イオウ	0.5
DOTG 促進剤 (ジ-オルト-トルイル -グアニジン)	1
TMTM 促進剤 (テトラメチル チウラ ム モノスルフィド)	1
アントラニル酸*	変動量

* ボールミル分散液、25% アントラニル酸
75% 軽質プロセスオイル

ニル酸 2 重量部の結果を比較している。ムーニー t_{10} スコーチ時間は 50℃ で 6 日間のビン老化前後の未加硫試料に対して得た。 t_{10} 時間を得るために使用したムーニー粘度は 126.7℃で行なつた。

振動円板キュアメーター測定は 10 サイクル/分で 3°アークを用いて 160℃で得た。応力-ひずみおよび硬さ試験は各処方を 160℃で 20 および 25 分間加硫した後、さらに 121℃で 5 日間試験管熱老化した後に行なつた。

実施例 1 の結果は、以下の表 1 に示す。この表は上記で示される処方についてアントラ

キュア時間、160℃(分)

20 25 20 25

応力-ひずみおよび硬さ

200%モジュラス MPa	6.9	6.9	8.2	8.2
引張強さ、MPa	17.4	17.3	17.8	17.2
極限伸び、%	450	440	440	430
硬さ、シヨア A-2	74	74	76	76

試験管熱老化後

(121℃で5日)

200%モジュラス 変化%	97	87	67	65
引張強さ、変化%	-8	-11	-7	-8
極限伸び、変化%	-38	-37	-32	-35
硬さ、シヨア A-2				
ポイント変化	10	10	9	9

表1はアントラニル酸の上記で挙げたゴム処方への添加が引張モジュラスと加硫ネオプレンの熱老化を改良したことを示す。その使用はプロセスの安全性を著しくは変えなかつ

表 1

	処 方	
	A	B
	アントラニル酸	アントラニル酸
	0部	2部
ムーニースコーチ t_{10} 時間 (分)		
オリジナル	39	32
50℃でビン老化6日後	35	28
振動円板キュアメーター		
t_c 90 (分)	18	18
Mc 90 (ft-lb)	81	90

た。

実施例 2

本実施例はネオプレン GNA についてアントラニル酸の有益性を示す。アントラニル酸は粉末として添加した。次のネオプレン処方を比較のために使用した。

成 分	重量部
ネオプレン GNA	100
ステアリン酸	0.5
マグライト D	2
オクタミン酸化防止剤	2
酸化亜鉛	5
アントラニル酸末	変動量

カーボンブラック充填剤と可塑剤(オイル)を使用しないことは注目すべきことである。実施例2の結果を表2に示す。この表は、121℃で5日間試験管空気老化の前後に応力-ひずみと硬さ試験によつて測定した場合

の上記処方についてのアントラニル酸2重量部の結果を比較する。126.7℃で測定した各処方に対するムーニースコーチ t_{10} 時間および160℃で測定した各処方に対する Mc90 の表示もまた示される。

表 2

	処 方	
	A	B
	アントラニル酸	アントラニル酸
	0部	2部
ムーニースコーチ t_{10} 時間 (分)		
オリジナル	33	32
振動円板キュアメーター		
t_c 90 (分)	7	8
Mc 90 (ft-lb)	51	57

応力-ひずみおよび硬さ

	加硫時間 20 分、160℃	
200%モジュラス、MPa	1.2	1.7
300%モジュラス、MPa	1.7	2.5
700%モジュラス、MPa	11.1	13.8
引張強さ、MPa	26.0	26.0
極限伸び %	860	830
硬さ ショア A-2	51	55

試験管熱老化後

(121℃で5日)

	A	B
300%モジュラス、変化量%	96	57
硬さ ショア A-2		
ポイント変化	7	6

本実施例はアントラニル酸を処方に添加することによつてモジュラスおよび熱老化に対する耐性が改良されることを示す。

121℃で5日間の試験管空気老化 (air test tube aging) 前後に応力-ひずみおよび硬さ試験によつて測定した際、上記処方についてアントラニル酸 3.3 重量部の結果を比較する。実施例 2 のようにムーニー t_{10} 時間キュアメーター $t_c 90$ および $M_c 90$ 値を各処方に対して示す。 t_{10} 時間は 126.7℃で測定し、キュアメーター値は 160℃で得た。

表 3

	処 方	
	A	B
	アントラニル酸 0部 アントラニル酸 3.3部	
ムーニースコーチ t_{10} 時間 (分)		
オリジナル	40	32
振動円板キュアメーター		
$t_c 90$ (分)	14	10
$M_c 90$ (lb-in)	81	87

実施例 3

本実施例はカーボンブラックおよび軽質プロセスオイル (light process oil) を含有するネオプレン GNA 処方でアントラニル酸の使用から生じる性能の改良を示す。アントラニル酸はボールミルにかけた後、25%アントラニル酸および 75%軽質プロセスオイルからなる分散液として添加した。次のネオプレン処方はこの比較のために使用した。

成 分	重 量 部
ネオプレン GNA	100
ステアリン酸	0.5
マグライト D	2
オクタミン酸化防止剤	2
カーボンブラック、SRF、N774	60
軽質プロセスオイル	10
酸化亜鉛	5
アントラニル酸	変動量

実施例 3 の結果を表 3 に示す。この表は

応力-ひずみおよび硬さ	加硫時間 20 分、160℃	
100%モジュラス MPa	4.6	5.2
引張強さ、MPa	19.4	18.9
極限伸び、%	320	340
硬さ、ショア A-2	77	80

試験管熱老化後

(121℃で5日)

	A	B
100%モジュラス、変化量%	103	77
硬さ、ショア A-2		
ポイント変化	10	8

本実施例はアントラニル酸がモジュラスおよび熱老化を改良する一方、加硫を促進することを示す。

実施例 4

本実施例は充填剤としてハードクレールを使用する処方でアントラニル酸の使用から生じ

る性能の改良を示す。

次のネオプレン処方はこの比較のために使用した。

成 分	重量部
ネオプレン GNA	100
ステアリン酸	0.5
マグライト	2
オクタミン酸化防止剤	2
ハードクレー	60
酸化亜鉛	5
アントラニル酸末	変動量

実施例 4 の結果を表 4 に示す。この表は老化前後に応力-ひずみ、硬さおよびムーニースコーチ t_{10} 時間によつて測定した際、上記処方についてのアントラニル酸 2.0 重量部の結果を比較する。ムーニー t_{10} 時間は 50℃ で 6 日ビン老化の前後 126.7℃ で行なつた。また表は、160℃ で得たキュアメーター $t_c 90$ および $M_c 90$ 値を示す。

試験管熱老化後

(121℃で5日)

200%モジュラス 変化%	88	50
引張強さ 変化%	-34	-25
極限伸び 変化%	-35	-46
硬さ ショア A-2		
ポイント変化	6	6

本実施例はアントラニル酸の使用がモジュラスの増大、熱老化の改良および加硫促進を生じること示す。

実施例 5

実施例 5 はハードクレー、カーボンブラックおよび軽質プロセスオイルを使用する処方のアントラニル酸の使用から生じる性能の改良を示す。アントラニル酸はボールミルにかけた後、25 重量%アントラニル酸および75 重量%軽質プロセスオイルからなる分散液として添加した。次のネオプレン処方はこの比

表 4

	処 方	
	A	B
	アントラニル酸 0部	アントラニル酸 2部
ムーニースコーチ t_{10} 時間 (分)		
オリジナル	41	30
50℃でビン老化 6日後	26	19
振動円板キュアメーター		
	A	B
$t_c 90$ (分)	12	8
$M_c 90$ (lb-in)	76	83

応力-ひずみおよび硬さ

	加硫時間 20 分、160℃	
200% モジュラス MPa	5.2	6.9
300% モジュラス MPa	6.2	8.1
引張強さ MPa	21.7	16.1
極限伸び %	800	670
硬さ ショア A-2	74	76

較のために使用した。

成 分	重量部
ネオプレン GNA	100
ステアリン酸	0.5
マグライト D	2
オクタミン酸化防止剤	2
カーボンブラック SRF N774	35
ハードクレー	35
軽質プロセスオイル	6
酸化亜鉛	5
アントラニル酸末	変動量

実施例 5 の結果を表 5 に示す。この表は老化前後に応力-ひずみ、硬さおよびムーニースコーチ t_{10} 時間によつて測定した際、上記処方についての 1.0 部アントラニル酸の結果を比較する。ムーニー t_{10} 時間は 50℃ で 6 日のビン老化の前後 126.7℃ で行なつた。表はまた 160℃ で得た予備老化キュアメーター $t_c 90$ および $M_c 90$ 値を示す。

表 5

	処 方	
	A	B
	アントラニル酸 アントラニル酸	
	0 部	1 部
ムーニースコーチ t_{90} 時間 (分)		
オリジナル	41	36
50℃でビン老化の6日後	33	28
振動円板キュアメーター		
t_c 90 (分)	15	11
M_c 90 (lb - in)	86	93

応力-ひずみおよび硬さ

	加硫時間 20 分 160℃	
200% モジユラス MPa	7.6	9.0
300% モジユラス MPa	11.9	12.9
引張強さ MPa	18.0	17.2
極限伸び %	480	460
硬さ ショア A-2	77	80

実施例 6 の結果を以下の表 6 で示す。

表 6

可変添加物		
A - 添加物無し		
B - o-アミノフェノール		
ムーニースコーチ (分)	A	B
	126.7℃で t_2 時間	
オリジナル	41	10
50℃でビン老化の6日後	33	7

振動円板キュアメーター、160℃

	A	B
M_c 90 lb - in	15	9
t_c 90 分	86	92

試験管空気老化後

(121℃で5日)

200%モジユラス 変化%	82	62
引張強さ 変化%	-12	-6
極限伸び 変化%	-48	-45
硬さ ショア A-2		
ポイント変化	9	7

本実施例はアントラニル酸 1 部が加硫を促進しながらモジユラスおよび熱老化を改良することを示す。

実施例 6

本実施例はネオプレン特性についての o-アミノフェノールの効果を示す。実施例 5 のネオプレン処方を使用した。o-アミノフェノールを 1 重量部用量で使用した。化合物をボールミルにかけ 25 重量% o-アミノフェノールおよび 75 重量% 軽質プロセスオイルからなる分散液として添加した。

応力-ひずみおよび硬さ

(160℃で20分加硫)

	A	B
200%モジユラス MPa	7.6	8.9
300%モジユラス MPa	11.9	13.2
引張強さ MPa	18.0	17.5
極限伸び %	480	440
硬さ ショア A-2	77	78
試験管熱老化後		
(121℃で5日)		

	A	B
200%モジユラス 変化%	82	75
引張強さ 変化%	-12	-7
極限伸び 変化%	-48	-48
硬さ ショア A-2	9	9
ポイント変化		

実施例 5 で示したアントラニル酸の性能は実施例 6 の化合物の性能と同一処方および用量を両実施例で使用していることから直接比

較することができる。

実施例 7

本実施例はクロロブレンゴム特性についてアミノ安息香酸、2-アミノ-4-クロロ安息香酸、p-アミノフェニル酢酸およびo-アミノ安息香酸エチルのメタおよびバラ異性体の結果を示す。実施例5および6のゴム処方を使用した。試験される添加物はネオプレン100部当たり1重量部の用量で添加した。試験される化合物はボールミルにかけた後、25重量%添加物および75重量%軽質プロセスオイルからなる分散液として添加した。

実施例7の結果を以下の表7に示す。

表 7		160℃で20分加硫				
応力-ひずみおよび硬さ		A	B	C	D	E
200% モジユラス MPa		11.1	10.1	8.9	11.4	6.9
300% モジユラス MPa		15.0	13.9	12.8	15.2	11.0
引張強さ MPa		17.7	17.2	17.5	18.1	17.2
極限伸び %		430	440	500	420	500
硬さ、シヨア A-2		81	82	79	80	76
試験管熱老化後(121℃で5日)						
200% モジユラス 変化%		41	49	50	39	73
引張強さ 変化%		-5	-4	-8	-6	-11
極限伸び 変化%		-45	-44	-44	-45	-36
硬さ、シヨア A-2 ポイント変化		7	9	8	8	8

本実施例では実施例5および6と同じネオプレン処方および同じ試験条件を使用した。従つて本実施例の試験化合物の性能は実施例5および6の結果と直接比較することができる。

実施例7は次のことを示す：

1. m-アミノ安息香酸が添加物のない対照化合物より高いモジユラスと良好な熱老化耐性を有する改良ネオプレン化合物を生じる。
2. p-アミノ安息香酸がモジユラスの増大および熱老化耐性の改良から、改良ネオプレン化合物を生じる。
3. 2-アミノ-4-クロロ安息香酸がアントラニル酸と同様にモジユラスの増大および熱老化耐性の改良を生じる。
4. ネオプレン中のp-アミノフェニル酢酸がモジユラスの増大およびネオプレン熱安定性を生じる。
5. o-アミノ安息香酸エチルは添加物のない対照化合物より低いモジユラスを生じ、対

照化合物(添加物のない)よりわずかに良好な熱老化安定性を有する。

実施例 8

本実施例はクロロブレンゴム特性について3-アミノ-2-ナフトエ酸およびp-アミノ安息香酸エチルの結果を示す。実施例5、6および7のゴム処方を使用した。3-アミノ-2-ナフトエ酸を2重量部の用量で添加し、p-アミノ安息香酸エチルを1重量部の用量で使用した。

p-アミノ安息香酸エチルが液体であるため、処方に直接添加した。3-アミノ-2-ナフトエ酸をボールミルにかけ、25重量%添加物と75重量%軽質プロセスオイルからなる分散液として添加した。

実施例8の結果は以下の表8に示す。

表 8

添加物	A	B
	3-アミノ-2- ナフトエ酸 (2部)	p-アミノ安息香酸 エチル (1部)
応力-ひずみ および硬さ、160℃で20分加硫		
	A	B
200%モジュラス MPa	8.2	6.7
300%モジュラス MPa	12.2	10.7
引張強さ MPa	17.8	17.4
極限伸び %	500	520
硬さ ショア A-2	78	76
試験管熱老化後 (121℃で5日)		
	A	B
200%モジュラス 変化%	67	70
引張強さ 変化%	-9	-12
極限伸び 変化%	-43	-39
硬さ ショア A-2 ポイント変化	8	10

表 9

添加物	A	B	C	D
	p-アミノ安 息香酸 Na	p-アミノ安 息香酸 Mg	サリチル 酸 Mg	サリチル 酸 Zn
応力-ひずみ および硬さ、160℃で20分加硫				
200%モジュラス MPa	9.2	9.3	9.1	9.4
300%モジュラス MPa	13.4	13.3	13.2	13.6
引張強さ MPa	16.8	17.1	16.9	16.7
極限伸び %	430	440	460	440
硬さ ショア A-2	80	80	78	76
試験管熱老化後 (121℃で5日)				
	A	B	C	D
200%モジュラス 変化%	66	50	52	49
引張強さ 変化%	-5	-11	-9	-5
極限伸び 変化%	-46	-45	-46	-41
硬度 ショア A-2、ポイント変化	9	9	8	10

実施例 8 は次のことを示す：

1. 3-アミノ-2-ナフトエ酸がモジュラスおよび熱老化に対する耐性を改良した
2. p-アミノ安息香酸エチルが熱老化を改良するが、モジュラスを低下する。

実施例 9

本実施例はクロロブレンゴム特性について p-アミノ安息香酸ナトリウム、p-アミノ安息香酸マグネシウム、サリチル酸マグネシウムおよびサリチル酸亜鉛の結果を示す。実施例 5, 6, 7, 8 のゴム処方を使用した。すべての化合物は 1 重量部の用量で添加した。

添加物をボールミルにかけ、25 重量% 添加物および 75 重量% 軽質プロセスオイルからなる分散液として添加した。

実施例 9 の結果を以下の表 9 に示す。

実施例 9 は、次のことを示す：

1. p-アミノ安息香酸ナトリウムが熱老化耐性およびモジュラスを改良する
2. p-アミノ安息香酸マグネシウムが熱老化およびモジュラスを改良する
3. サリチル酸マグネシウムが熱老化およびモジュラスを改良する
4. サリチル酸亜鉛が熱老化およびモジュラスを改良する

実施例 10

p-アミノ安息香酸ナトリウム、高活性酸化マグネシウムおよび軽質プロセスオイルを使用する分散液を調製した。成分の重量% は次の通りである。

p-アミノ安息香酸ナトリウム	11.1%
MgO	22.2%
軽質プロセスオイル	66.7%

初めに軽質プロセスオイル (LPO) 154%

と 40 100 g をミキサーに添加して 88℃ の温度を維持するように加熱し、これらの成分を均質なペーストが得られるまで混合した。次に p-アミノ安息香酸ナトリウム 50 g と軽質プロセスオイル 150 g からなるボールミル分散液 200 g を添加し、加熱して温度を 88℃ に維持し、そして混合生成物を均質なペーストが得られるまで混合した。

得られた生成物は p-アミノ安息香酸ナトリウムを含有する均質な分散液であつた。この生成物形態は取り扱いの容易さ、ダストの除去および大気中の水分および/または二酸化炭素による攻撃に対する保護のためにゴム加工工業に好適である。

実施例 11

実施例 10 で記載した分散液試験化合物を実施例 5, 6, 7, 8, 9 で使用したと同じネオプレン GNA 処方で評価した。

表 10

ムーニースコーチ t_{10} 時間 126.7℃ (分)

	A	B
オリジナル	34	35
50℃でビン老化6日後	33	33
オリジナル応力-ひずみおよび硬さ 160℃で20分キュア		
200% モジユラス MPa	9.2	9.4
300% モジユラス MPa	13.4	13.4
引張強さ MPa	16.8	17.1
極限伸び %	430	430
硬さ ショア A-2	80	80

121℃で5日試験管空気老化後の変化

	A	B
200% モジユラス 変化%	66	59
引張強さ 変化%	-5	-6
極限伸び 変化%	-46	-47
硬さ ショア A-2		
ポイント変化	9	9

ネオプレン化合物 A

40 末を 2 部のレベルで添加する

軽質プロセスオイル中 p-アミノ安息香酸ナトリウムの 25% ボールミル分散液を用いて p-アミノ安息香酸ナトリウムを 1 部添加する

ネオプレン化合物 B

実施例 10 で記載した予め分散した化合物中 40 を 2 部および p-アミノ安息香酸ナトリウムを 1 部添加する

従つてネオプレン化合物 A と B は同一組成を有する。化合物 A では 40 と p-アミノ安息香酸ナトリウムを別々に添加し、一方化合物 B では予め分散した混合物中に一緒に添加する。結果は以下の表 10 に示す。

結果は 40 と p-アミノ安息香酸ナトリウムの予め分散した混合液が 40 と p-アミノ安息香酸ナトリウムを別々に添加した化合物 A と同じモジユラスの増大および同ジスコッチ防止を示すことを指摘している。化合物 B の熱老化に対する耐性は化合物 A よりわずかに良い。化合物 A および B のいずれも実施例 5 の処方 A である対照化合物と比較した場合熱老化耐性の改良およびモジユラスの増大が生じる。

本発明は主としてハロゲン含有ゴム、特にクロロプレンゴムに関するが発明者は本発明で定義した熱老化添加物が次のゴムと添加した場合にも熱老化耐性によつて効能を示すことを予期する。

天然ゴム

合成ゴム

スチレンブタジエン

ポリブタジエン

エチレンプロピレン、コ-ポリマーおよび
ターポリマー

塩素化高密度ポリエチレン*

ニトリル

ブチル

ポリイソブレン

クロロブチル*

ブromoブチル*

クロロスルホン化ポリエチレン*

フルオロカーボン*

ポリスルフィド

シリコーン

ポリウレタン

エチレンアクリル

エピクロロヒドリン*

エチレンビニルアセテート

熱可塑性コ-ポリエステル

* ハロゲン含有ゴム